

## XP-002247473

AN - 2000-394180 [34]

AP - JP19980310253 19981030

CPY - KONS

DC - A97 G05 P75

FS - CPI;GMPI

IC - B41M5/00

MC - A12-W07F G05-F03

PA - (KONS ) KONICA CORP

PN - JP2000135854 A 20000516 DW200034 B41M5/00 017pp

PR - JP19980310253 19981030

XA - C2000-119415

XIC - B41M-005/00

XP - N2000-296046

AB - JP2000135854 NOVELTY - An inkjet recording material consists of a support which is provided with hydrophilic colloid layer(s) on at least one surface. The hydrophilic colloid layer contains dispersed micro particles of betaine group surfactant.

- USE - For use in inkjet recording systems.

- ADVANTAGE - The material enables formation of image with high concentration of ink and prevents blotting of image.

- (Dwg.0/0)

IW - INK JET RECORD MATERIAL RECORD SYSTEM COMPRISE BASE HYDROPHILIC COLLOID LAYER CONTAIN DISPERSE MICRO PARTICLE BETAIN GROUP SURFACTANT

IKW - INK JET RECORD MATERIAL RECORD SYSTEM COMPRISE BASE HYDROPHILIC COLLOID LAYER CONTAIN DISPERSE MICRO PARTICLE BETAIN GROUP SURFACTANT

NC - 001

OPD - 1998-10-30

ORD - 2000-05-16

PAW - (KONS ) KONICA CORP

TI - Ink jet recording material for use in inkjet recording systems, comprises a base provided with hydrophilic colloid layer containing dispersed micro particles of betaine group surfactant

A01 - [001] 018 ; R00326 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D82 ; H0000 ; S9999 S1285-R ; P1150 ; P1161

- [002] 018 ; K9610 K9483 ; N9999 N7090 N7034 N7023 ; N9999 N7136

N7034 N7023 ; B9999 B5436 B5414 B5403 B5276 ; B9999 B5447 B5414

B5403 B5276 ; K9427 ; N9999 N7227 N7023 ; B9999 B5492 B5403 B5276 ;

ND01 ; Q9999 Q8786 Q8775 ; K9574 K9483 ; K9698 K9676 ; N9999 N7147

N7034 N7023

A02 - [001] 018 ; R00479 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D26 D51 D53 D58 D63 D85 F41 F89 ; H0000 ; S9999 S1456-R ; P0088 ; P0113

- [002] 018 ; Q9999 Q7114-R ; K9712 K9676 ; N9999 N5721-R ; B9999

B5209 B5185 B4740 ; ND01 ; Q9999 Q8786 Q8775 ; K9574 K9483 ; K9698

K9676 ; N9999 N7147 N7034 N7023

A03 - [001] 018 ; R24033 G3714 P0599 D01 F70

- [002] 018 ; Q9999 Q7114-R ; Q9999 Q6791 ; K9712 K9676 ; N9999

N5721-R ; ND01 ; Q9999 Q8786 Q8775 ; K9574 K9483 ; K9698 K9676 ;

N9999 N7147 N7034 N7023

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-135854

(P2000-135854A)

(43) 公開日 平成12年5月16日 (2000.5.16)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	タームコード (参考)
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	B 2 H 0 8 6

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平10-310253

(22) 出願日 平成10年10月30日 (1998. 10. 30)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 山崎 力正

神奈川県小田原市堀ノ内28番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 中村 岳司

神奈川県小田原市堀ノ内28番地コニカ株式会社内

Fターム (参考) 2H086 BA15 BA31 BA35

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録材料

(57) 【要約】

【課題】 インク濃度が高く、文字等の画像の滲みがなく、インクの乾燥性が良好なインクジェット受像層を有するインクジェット記録材料の提供。

【解決手段】 支持体上の少なくとも一方の面に、少なくとも1層の親水性コロイド層を有するインクジェット記録材料において、該親水性コロイド層の少なくとも1層に、ベタイン系界面活性剤で分散した微粒子粉末を含有することを特徴とするインクジェット記録材料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上の少なくとも一方の面に、少なくとも1層の親水性コロイド層を有するインクジェット記録材料において、該親水性コロイド層の少なくとも1層に、ベタイン系界面活性剤で分散した微粒子粉末を含有することを特徴とするインクジェット記録材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はインクジェット記録材料に関し、より詳しくはインク濃度が高く、文字等の画像の滲みが無く、かつインクの乾燥性が良好なインクジェット受像層を有するインクジェット記録材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式のプリンターは、インクの微小液滴を種々の作動原理によって飛翔させて、紙などの記録媒体に付着させて、画像、文字などの記録を行うプリンターであり、近年パーソナルコンピュータの普及に伴い、インクジェット記録方式のプリンターは急速に普及している。更に多色インクジェット方式により形成される画像は、製版方式により多色印刷やカラー写真方式による印画に比較して遜色のない画像を得られ、特に写真に近い画像が要求される印刷分野やデザイン部門においてその利用が注目されている。

【0003】インクジェット記録方式に使用される記録材料としては、従来通常の印刷や筆記に使われる上質紙や、インクジェット記録用紙と称される支持体上にインク受像層を設けた記録材料が使用されてきた。しかしながら、これらの記録材料を用いた場合、インク濃度が低い、インクの滲みが悪い、インクの乾燥性が悪いなどの欠点を有し、その改善が強く望まれていた。

【0004】従来、これらの問題を解決するために、例えば特開昭62-99888号に記載のインクの吸収性を改良する方法、或いは特開平3-114873号に記載のインクの濃度の改善、更には特開平7-276783号に記載のインクの滲みの改良等が開示されている。

【0005】しかしながら、これら従来技術では、まだ不十分であり、満足できるものではなかった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の目的は、インク濃度が高く、文字等の画像の滲みが無く、インクの乾燥性が良好なインクジェット受像層を有するインクジェット記録材料の提供にある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は支持体上の少なくとも一方の面に、少なくとも1層の親水性コロイド層を有するインクジェット記録材料において、該親水性コロイド層の少なくとも1層に、ベタイン系界面活性剤で分散した微粒子粉末を含有することを特徴とするインクジェット記録材料により達成された。

【0008】以下、本発明を詳述する。

【0009】本発明に係るインクジェット記録材料の親水性コロイド層には、親水性バインダーとしてゼラチン又はゼラチンの変性物、コロイド状アルブミン、カゼイン等の蛋白質、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、寒天、アルギン酸ナトリウム、澱粉等の糖誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド等の合成ポリマーを単独或いは適当な比率で混合して用いることができるが、好ましい親水性バインダーとしてはゼラチン又はゼラチンの変性物である。

【0010】本発明において、ベタイン系界面活性剤で分散した微粒子粉末とは、親水性バインダー中に分散可能なマット剤の粉末を指し、該マット剤の平均粒径は0.5~20 $\mu$ mが好ましく、より好ましくは1~10 $\mu$ mである。該マット剤の微粒子粉末は単一若しくは他の微粒子粉末との混合物で使用してもよい。

【0011】本発明において、微粒子粉末の種類としては、無機又は有機化合物があつて無機化合物の微粒子粉末としては、例えばシリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム、酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、硫酸マグネシウム、ガラスビーズ、合成マイカ等が挙げられる。有機化合物の微粒子粉末としては、実質的には有機ポリマーマット剤であり、例えば、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、スチロール樹脂、塩化ビニリデン樹脂、アセタール樹脂、繊維祖樹脂等が挙げられる。本発明においては、無機化合物の微粒子粉末より有機化合物の微粒子粉末である有機ポリマーマット剤の方が好ましい。

【0012】以下、有機ポリマーマット剤の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0013】(1)アクリル樹脂：ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート

(2)共重合アクリル樹脂：(1)で挙げたアクリル樹脂のモノマーと塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルピリジン、スチレン、アクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸との共重合樹脂

(3)塩化ビニル樹脂：ポリ塩化ビニル、塩化ビニルと酢酸ビニル、塩化ビニリデン、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、マレイン酸エステル、アクリロニトリルとの共重合樹脂

(4)ポリ酢酸ビニル及びその部分鹸化樹脂

(5)スチロール樹脂：ポリスチレン、スチレンとアクリロニトリルの共重合樹脂

(6)塩化ビニリデン樹脂：ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニリデンとアクリロニトリル共重合樹脂

(7)アセタール樹脂：ポリビニルホルマール、ポリブチルブチラール

(8) 繊維素樹脂：酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、硝酸セルロース

(9) メラミン樹脂：メラミンホルムアルデヒド縮合樹脂、ベンゾグアナミンメラミンホルムアルデヒド縮合樹脂

本発明において、これらの樹脂は、水中あるいはゼラチンやポリアクリルアミドなどの水溶性ポリマー中に、0.5～20 $\mu$ m、好ましくは1～10 $\mu$ mの平均粒子サイズに分散された状態で用いられるのが好ましい。

【0014】本発明の微粒子粉末は、多孔質のものでも良いし、多孔質でなくても良い。

【0015】本発明の微粒子粉末の分散物はマット剤の微粒子粉末を、本発明のベタイン界面活性剤を添加した水やゼラチン等の親水性コロイド水溶液を攪拌機、ホモジナイザー、コロイドミル、フロージェットミキサー、超音波分散機等を用いて得ることが出来る。また有機ポリマーマット剤の場合には、ポリマーを有機溶媒に溶解し、激しく攪拌しながらベタイン系界面活性剤を添加した水やゼラチン等の親水性コロイド水溶液と混合し分散する方法、或はベタイン系界面活性剤の存在下で乳化重合、沈殿重合、またはパール重合によってモノマーを重

合しつつ粒子状に析出させる方法などによっても分散物を作製することが出来る。

【0016】本発明において、ベタイン系界面活性剤が添加してある水またはゼラチン等の親水性コロイド水溶液中の微粒子粉末の濃度は、水またはゼラチン等の親水性コロイド水溶液1リットル当たり1～500gが好ましく、より好ましくは10～300gが添加された分散液である。

【0017】本発明のインクジェット記録材料の微粒子粉末の総付量は、全量で0.5g/m<sup>2</sup>以上であり、好ましくは0.8～1.0g/m<sup>2</sup>であり、より好ましくは1～5g/m<sup>2</sup>である。

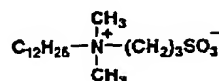
【0018】以下、本発明に用いるベタイン型両性活性剤について説明する。

【0019】ベタイン型両性活性剤としては、カルボキシベタイン型、スルホベタイン型、イミダゾリウム型などがある。本発明に好ましく用いられるベタイン型両性活性剤の若干の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。

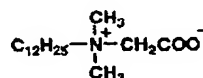
【0020】

【化1】

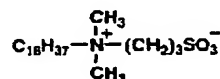
B-1



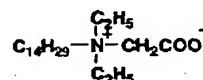
B-2



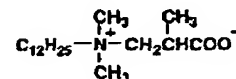
B-3



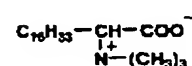
B-4



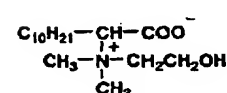
B-5



B-6



B-7



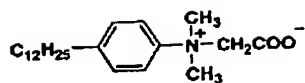
【0021】

【化2】

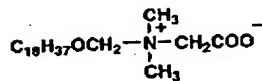
B-8

【0022】

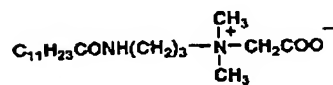
【化3】



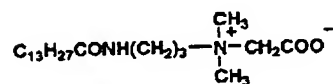
B-9



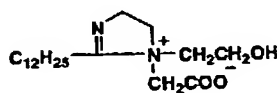
B-10



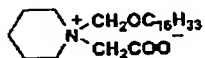
B-11



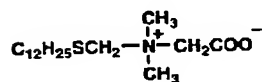
B-12



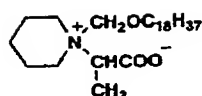
B-13



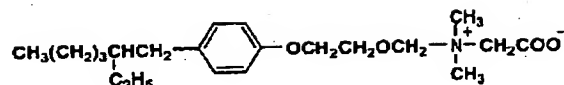
B-14



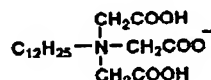
B-15



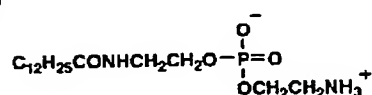
B-16



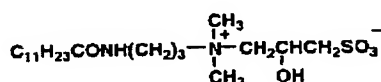
B-17



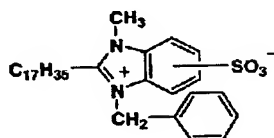
B-18



B-19



B-20



【0023】本発明に係るベタイン系界面活性剤の水またはゼラチン等の親水性コロイド水溶液への添加は、微粒子粉末を添加する前でも添加した後でもかまわない。ベタイン系界面活性剤の水またはゼラチン等の親水性コロイド水溶液への添加量は、水またはゼラチン等の親水性コロイド水溶液1リットル当たり1mg～50gでよく好ましくは10mg～10gである。

【0024】本発明のインクジェット記録材料は、親水性コロイド層の少なくとも1層に水難性オイル成分からなるオイル分散液を含有することが好ましい。

【0025】水難溶性オイル分散物のオイル成分の総付量は、全量で0.1g/m<sup>2</sup>以上であり、好ましくは、0.2～8g/m<sup>2</sup>であり、より好ましくは0.5～5g/m<sup>2</sup>である。

【0026】水難溶性オイル分散物のオイル成分としては、例えばフタル酸エステル類、リン酸エステル類、脂肪酸エステル類、有機酸アミド類、ケトン類、炭化水素化合物等が挙げられる。また一般的に写真感光材料中に含まれるハイドロキノン類、フェノール類、ベンゾトリアゾール類なども挙げられる。好ましくは炭素数が15以上の有機化合物である。

【0027】以下、有機化合物の具体例を示すが、本発

明はこれらに限定されるものではない。

【0028】化合物例

- O-1 ジー n-オクチルフタレート
- O-2 ジー i-デシルフタレート
- O-3 トリー n-ノニルホスフェート
- O-4 ジ(ω-ブチル-ジ(エチレンオキシ))アジペート
- O-5 ジー n-オクチルセバテート
- O-6 グリセリントリアセテート
- O-7 ジー n-オクチルフマレート
- O-8 トリオクチルトリメリテート
- O-9 トリドデシルホスフェート
- O-10 トリオクチル-ホスフィンオキシド
- O-11 n-ヘキサデカン
- O-12 n-アイコサン
- O-13 n-ドコサン
- O-14 n-テトラコサン
- O-15 n-ヘキサコサン
- O-16 サンソサイザーE-200 (新日本理化学〔株〕製)
- O-17 サンソサイザーP-1500A (新日本理化学〔株〕製)

O-18 流動パラフィンNo. 150-S (三光化学工業〔株〕製)

O-19 ジブチルフタレート

O-20 ジノニルフタレート

O-21 2,5-ジ-*tert*-オクチルヒドロキノン

O-22 2,5-ジ-*sec*-ドデシルヒドロキノン

O-23 2,5-ジ-*sec*-テトラデシルヒドロ

キノン

O-24 2-*sec*-ドデシル-5-*sec*-テトラデシルヒドロキノン

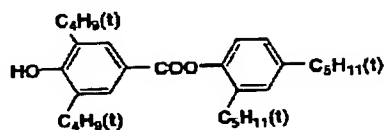
O-25 2,5-ジ〔(1,1-ジメチル-4-ヘキシルオキシカルボニル)ブチル〕ヒドロキノン

O-26 *p*-*tert*-オクチルフェノール

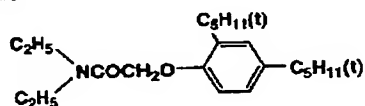
【0029】

【化4】

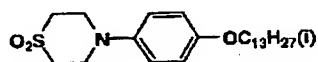
O-27



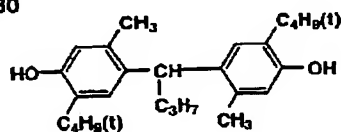
O-28



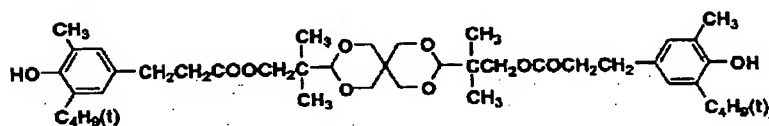
O-29



O-30



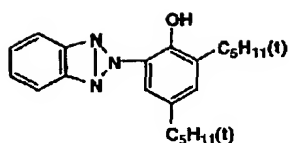
O-31



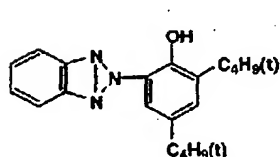
【0030】

【化5】

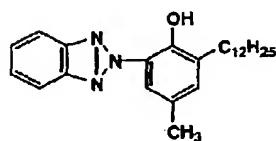
O-32



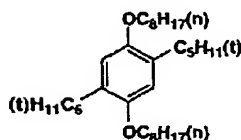
O-33



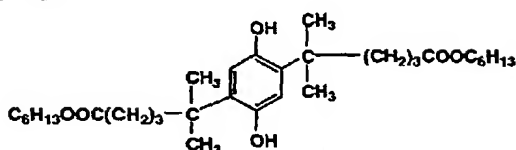
O-34



O-35



O-36



【0031】本発明において水難溶性オイル分散物のオイル成分としては、低沸点有機溶媒及び又は水溶性有機溶媒を併用して、ゼラチン水溶液等の親水性バインダー中に界面活性剤を用いて攪拌機、ホモジナイザー、コロイドミル、フロージェットミキサー、超音波装置等の分散手段を用いて乳化分散した後、目的とする親水性コロイド層中に添加する。親水性コロイドとしてはゼラチンが好ましい。

【0032】本発明の記録材料のインクジェット受像層に含有される親水性コロイド（バインダー）の付量の総和は2～10 g/m<sup>2</sup>であり、好ましくは2.5～8 g/m<sup>2</sup>である。

【0033】本発明の記録材料のインクジェット受像層のバインダーは、硬膜剤により硬膜されてもかまわない。ゼラチンバインダーの硬膜剤としては、ビニルスルホン型硬膜剤、クロロトリアジン型硬膜剤、高分子硬膜剤、カルボキシル基活性型硬膜剤を単独または併用して使用することが好ましい。特開昭61-249054号、同61-245153号公報記載の化合物を使用することが好ましい。

〈インクジェット受像層〉

【0034】本発明の記録材料のインクジェット受像層には、カビや細菌の繁殖を防ぐためコロイド層中に防腐剤および／または抗カビ剤を添加することが好ましい。

【0035】本発明の記録材料のインクジェット受像層には、白地を調整する目的で蛍光増白剤や色味剤を添加することが出来る。

【0036】本発明の記録材料のインクジェット受像層の塗布方法としては、通常用いられる塗布方法（例えば、カーテン方式、エクストルージョン方式、エアナイフ方式、ロールコーティング方式、ロッドバーコーティング方式等）が用いられるが、2層以上の層を同時に塗布することが出来るエクストルージョン方式及びカーテン方式が特に有用である。

【0037】本発明の記録材料のインクジェット受像層へのインクジェット記録方法は、通常のインクジェットプリンターにより行うことが出来る。

【0038】本発明のインクジェット記録方法に適用される記録液として染料タイプの記録液及び顔料タイプの記録液がいずれも使用可能である。染料タイプの記録液は、直接染料、酸性染料、反応性染料、塩基性染料等の水溶性染料を含有する記録液がある。染料タイプの記録液は、通常以下に示す4色の記録液が用いられる。

【0039】イエロー、マゼンタ、シアン及びブラック記録液の調製には、それぞれの色の記録液において、1種又は2種以上の水溶性染料を全インク組成物重量に対して0.2～15重量部添加することが好ましく、最も好適には2～9重量部である。

【0040】本発明の記録材料は、インクジェット受像層がある側とは反対側の支持体面に、インクジェット受像層やハロゲン化銀乳剤層等の画像形成層を有していてもかまわない。

【0041】本発明の記録材料に用いる支持体としては、どのような材質を用いてもよく、例えばポリエチレンやポリエチレンテレフタレートで被覆した紙、天然パルプや合成パルプからなる紙支持体、塩化ビニルシート、白色顔料を含有してもよいポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート支持体、バライタ紙などを用いることができる。なかでも、原紙の両面に耐水性樹脂被覆層を有する支持体が好ましい。耐水性樹脂としてはポリエチレンやポリエチレンテレフタレートまたはそれらのコポリマーが好ましい。

【0042】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されない。

【0043】実施例1

市販のRC紙に下記組成のインク受像層を、エクストルージョン方式による塗布方法で設けた。

【0044】



## ゼラチン

上記インクジェット受像層塗布液には、塗布助剤として界面活性剤SU-2を添加して表面張力を調整し、ゼラチン硬膜剤H-1を添加してゼラチンを硬膜させた。

(SU-2及びH-1は後記実施例3で使用するものと同じ)

こうして得られた試料を試料No. 101とした。次にインクジェット受像層に表2に示す如く分散用の界面活性剤を変化させた微粒子粉末を添加した以外は、試料No. 101と同様にして、試料No. 102~116を作製した。

【0045】各微粒子粉末の分散については、表1に示したA~Hの微粒子粉末50gを表2に示した界面活性剤0.5gを添加した水400ml中に添加した後、10wt%のゼラチン水溶液500mlと混合後、高速攪拌機で分散した後に1リットルに仕上げて分散液を作製

8.0g/m<sup>2</sup>

した。

【0046】また試料No. 117~120では、表2に示す分散用の界面活性剤を変化させた微粒子粉末を添加した他に、インクジェット受像層に本発明のオイル成分O-1(ジ-n-オクチルフタレート)を3g/m<sup>2</sup>となるように添加した以外は全て試料No. 101と同様にした。

【0047】また本発明のオイル成分O-1の入ったオイル分散液は、O-1に酢酸エチルを加えた後、後記実施例3に記載の界面活性剤SU-1を含有するゼラチン水溶液と混合し、高速攪拌型乳化機により乳化分散を行って得た。

【0048】

【表1】

微粒子粉末	成分	平均粒径(μm)
A	シリカ	3.0
B	酸化亜鉛	1.8
C	ポリメチルメタアクリレート	2.0
D	ポリメチルメタアクリレート	4.0
E	ポリメチルメタアクリレート	8.0
F	n-ブチルメタクリレート	4.0
G	ポリスチレン	3.5
H	メラミン・ホルマリン縮合	3.0

【0049】尚、表1のシリカと有機ポリマー成分は、表2に示す界面活性剤をゼラチン水溶液に添加した後、高速攪拌機で分散後に塗布液に添加し、塗布を行った。

【0050】このようにして作製した試料について、以下の評価を行った。

【0051】〈画像濃度〉インクジェットプリンター(エプソンPM-750C)によりイエローインク、(Y)、マゼンタインク(M)、シアンインク(C)をベタ印画し、画像濃度を測定した。

【0052】〈画像の滲み〉インクジェットプリンター(エプソンPM-750C)を用いて、イエロー(Y)、マゼンタ(M)、シアン(C)の各色をプリントし、プリント画像の滲み具合を目視により下記で評価した。

【0053】

○：滲みは殆どなく良好

△：滲みはあるが、実用上限度内

×：滲みが多く見られ実用上限度外

××：滲みがひどい

〈インク転写性〉インクジェットプリンター(エプソンPM-750C)を用いて、イエロー(Y)、マゼンタ(M)、シアン(C)の各色をプリントした後、市販の上質紙をプリント画像に密着させ、上質紙へのインクの転写の度合いで評価した。

【0054】

○：プリント1分で全く転写しない

△：プリント1分でわずかに転写するが実用上問題無い

×：プリント2分でも転写が見られ実用上問題有り

××：プリント5分でも転写が見られ実用上問題大得られた結果を表2に示す。

【0055】

【表2】

試料 No.	微粒子粉末		微粒子粉末分散 の界面活性剤種	画像濃度			画像 滲み	インク 転写性	備考
	種類	付量(g/m <sup>2</sup> )		Y	M	C			
101	—	—	—	1.39	1.38	1.29	××	××	比較例
102	A	4	SU-1	1.35	1.32	1.28	×	×	比較例
103	A	4	SU-2	1.35	1.35	1.25	×	×	比較例
104	D	4	SU-1	1.33	1.32	1.23	×	×	比較例
105	H	5	SU-2	1.32	1.30	1.22	×	×	比較例
106	A	4	B-11	1.49	1.47	1.40	△	△	本発明
107	A	4	B-11	1.53	1.50	1.45	△	△	本発明
108	B	3	B-11	1.51	1.50	1.43	△	△	本発明
109	C	4	B-11	1.52	1.50	1.45	△	△	本発明
110	D	4	B-10	1.51	1.49	1.44	△	△	本発明
111	D	4	B-11	1.55	1.52	1.48	△	△	本発明
112	D	4	B-15	1.51	1.48	1.44	△	△	本発明
113	E	4, 5	B-11	1.51	1.48	1.42	△	△	本発明
114	F	5	B-11	1.50	1.47	1.41	△	△	本発明
115	G	5	B-11	1.52	1.49	1.42	△	△	本発明
116	H	5	B-11	1.52	1.50	1.41	△	△	本発明
117	A	4	B-11	1.57	1.55	1.50	△	△	本発明
118	C	4	B-11	1.58	1.52	1.52	○	○	本発明
119	D	4	B-11	1.59	1.54	1.53	○	○	本発明
120	H	5	B-11	1.57	1.52	1.50	○	○	本発明

【0056】表から明らかなように本発明の試料は、優れた性能を有することが分かる。

#### 【0057】実施例2

実施例1で微粒子粉末の分散やインクジェット受像層の親水性バインダーとして用いたゼラチンに変えて、ポリビニルアルコールを使用し、更にゼラチン硬膜剤(H-1)を除いた以外は、全て試料No. 101~120と同様にして試料No. 201~220を作製し、同様の評価を行ったところ、本発明の試料は比較試料に対し優れた性能を有していた。

#### 【0058】実施例3

坪量180g/m<sup>2</sup>の紙パルプの両面にポリエチレンをラミネートし、紙支持体を作製した。ただし、乳剤層を塗布する側には、表面処理を施したアナターゼ型酸化チタンを13重量%の含有量で分散して含む溶融ポリエチレン30g/m<sup>2</sup>をラミネートとし、厚さ230μmの反射支持体とした。

【0059】この支持体の乳剤塗布側の反対側をコロナ放電処理した後、試料101~120と同様のインクジェット受像層を塗布した後、該受像層とは支持体を介して反対の乳剤層側をコロナ放電処理した後、ゼラチン下塗層を設け、更に以下に示す構成の各層を塗設し、写真記録材料試料301~320を作製した。塗布液は下記

の如く調製した。

#### 【0060】第1層塗布液

イエローカブラー(Y-1)23.4g、色素画像安定化剤(ST-1)3.34g、(ST-2)3.34g、(ST-5)3.34g、ステイン防止剤(HQ-1)0.34g、画像安定剤A5.0g、高沸点有機溶媒(DBP)3.33g及び(DNP)1.67gに酢酸エチル60mlを加え溶解し、この溶液を、20%界面活性剤(SU-1)7mlを含有する10%ゼラチン水溶液220mlに超音波ホモジナイザーを用いて乳化分散させてイエローカブラー分散液を調製した。

【0061】この分散液を後記条件にて作製した青感性ハロゲン化銀乳剤と混合し第1層塗布液を調製した。

【0062】第2層~第7層塗布液も上記第1層塗布液と同様に表3及び表4の塗布量になるように各塗布液を調製した。又、各層にF-1を0.04g/m<sup>2</sup>添加した。

【0063】又、硬膜剤として(H-1)、(H-2)を添加した。塗布助剤としては、界面活性剤(SU-2)、(SU-3)を添加し、表面張力を調整した。

#### 【0064】

#### 【表3】

層	構成	添加量 (g/m <sup>2</sup> )
第7層 (保護層)	ゼラチン	1.00
	DBP	0.002
	DIDP	0.002
	二酸化珪素	1.00
第6層 (紫外線 吸収層)	ゼラチン	0.40
	Al-1	0.01
	紫外線吸収剤(UV-1)	0.12
	紫外線吸収剤(UV-2)	0.04
	紫外線吸収剤(UV-3)	0.16
	ステイン防止剤(HQ-5)	0.04
	PVP	0.03
第5層 (赤感層)	ゼラチン	1.30
	赤感性塩臭化銀乳剤(Em-R)	0.21
	シアンカブラー(C-1)	0.25
	シアンカブラー(C-2)	0.08
	色素画像安定化剤(ST-1)	0.10
	ステイン防止剤(HQ-1)	0.004
	DBP	0.10
	DOP	0.20
第4層 (紫外線 吸収層)	ゼラチン	0.94
	紫外線吸収剤(UV-1)	0.28
	紫外線吸収剤(UV-2)	0.09
	紫外線吸収剤(UV-3)	0.38
	Al-1	0.02
	ステイン防止剤(HQ-5)	0.10

【0065】

【表4】

層	構成	添加量 (g/m <sup>2</sup> )
第3層 (緑感層)	ゼラチン	1.30
	Al-2	0.01
	緑感性塩臭化銀乳剤(Em-G)	0.14
	マゼンタカブラー(M-1)	0.20
	色素画像安定化剤(ST-3)	0.20
	色素画像安定化剤(ST-4)	0.17
	DIDP	0.13
	DBP	0.13
第2層 (中間層)	ゼラチン	1.20
	Al-3	0.01
	ステイン防止剤(HQ-2)	0.03
	ステイン防止剤(HQ-3)	0.03
	ステイン防止剤(HQ-4)	0.05
	ステイン防止剤(HQ-5)	0.23
	DIDP	0.04
	DBP	0.02
第1層 (青感層)	蛍光増白剤(W-1)	0.10
	ゼラチン	1.20
	青感性塩臭化銀乳剤(Em-B)	0.26
	イエローカブラー(Y-1)	0.70
	色素画像安定化剤(ST-1)	0.10
	色素画像安定化剤(ST-2)	0.10
	ステイン防止剤(HQ-1)	0.01
	色素画像安定化剤(ST-5)	0.10
	画安定剤A	0.15
	DNP	0.05
	DBP	0.15
支持体	ポリエチレンラミネート紙(微量の着色剤含有)	

ハロゲン化銀乳剤の添加量は、銀に換算して示した。

【0066】SU-1：トリ-*i*-プロピルナフタレン  
スルホン酸ナトリウム

SU-2：スルホ琥珀酸ジ(2-エチルヘキシル)・ナ  
トリウム

SU-3：スルホ琥珀酸ジ(2,2,3,3,4,4,  
5,5-オクタフルオロベンジル)・ナトリウム

DBP：ジブチルフタレート

DNP：ジノニルフタレート

DOP：ジオクチルフタレート

DIDP：ジ-*i*-デシルフタレート

PVP：ポリビニルピロリドン

H-1：テトラキス(ビニルスルホニルメチル)メタン

H-2：2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-*s*-トリ

アジン・ナトリウム

HQ-1：2,5-ジ-*t*-オクチルハイドロキノ

HQ-2：2,5-ジ-*sec*-ドデシルハイドロキノ  
ン

HQ-3：2,5-ジ-*sec*-テトラデシルハイドロ  
キノ

HQ-4：2-*sec*-ドデシル-5-*sec*-テトラ  
デシルハイドロキノ

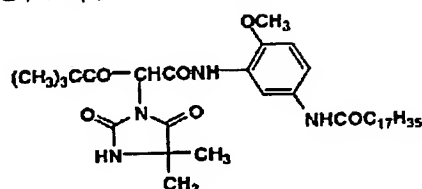
HQ-5：2,5-ビス[(1,1-ジメチル-4-ヘ  
キシルオキシカルボニル)ブチル]ハイドロキノ

画像安定剤A：*p*-*t*-オクチルフェノール

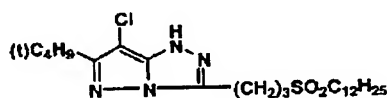
【0067】

【化6】

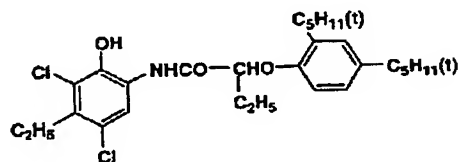
Y-1



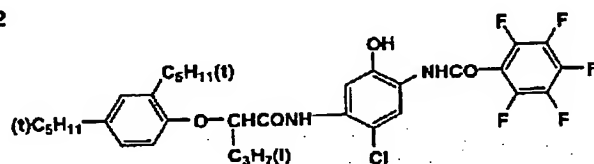
M-1



C-1



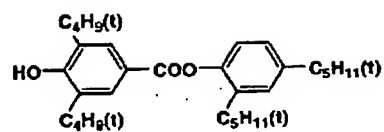
C-2



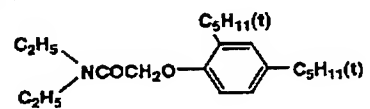
【0068】

【化7】

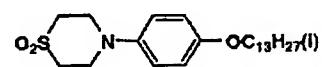
ST-1



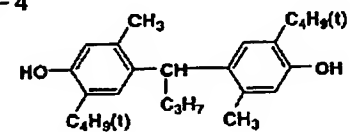
ST-2



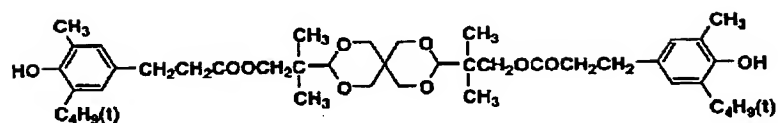
ST-3



ST-4



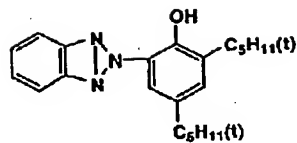
ST-5



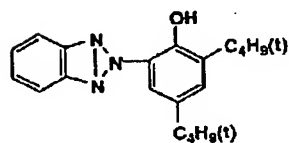
【0069】

【化8】

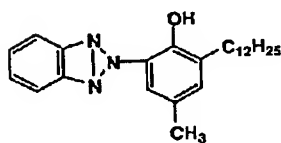
UV-1



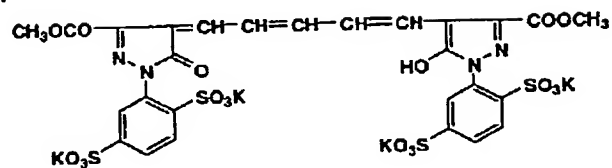
UV-2



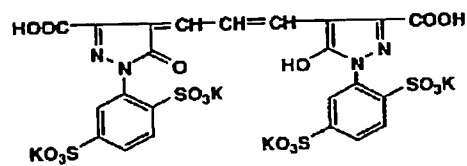
UV-3



AI-1

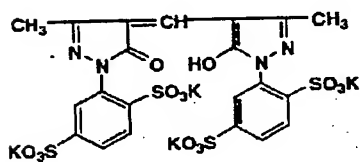


AI-2

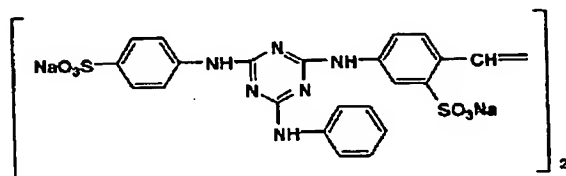


【化9】

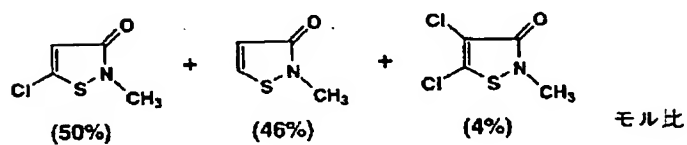
AI-3



W-1



F-1



【0071】(青感性ハロゲン化銀乳剤の調製) 40℃に保温した2%ゼラチン水溶液1リットル中に、下記(A液)及び(B液)をpAg=7.3、pH=3.0に制御し、かつ30分かけて同時添加し、更に下記(C液)及び(D液)をpAg=8.0、pH=5.5に制

(A液)

塩化ナトリウム

臭化カリウム

水を加えて

3.42g

0.03g

200ml

(B液)

硝酸銀

10g

水を加えて

200ml

(C液)

塩化ナトリウム

102.7g

$K_2IrCl_6$

$4 \times 10^{-8}$ モル/モルAg

$K_4Fe(CN)_6$

$2 \times 10^{-5}$ モル/モルAg

臭化カリウム

1.0g

水を加えて

600ml

(D液)

硝酸銀

300g

水を加えて

600ml

添加終了後、花王アトラス社製デモールNの5%水溶液と硫酸マグネシウムの20%水溶液を用いて脱塩を行った後、再びゼラチン水溶液と混合して平均粒径0.71 $\mu$ m、粒径分布の変動係数0.07、塩化銀含有率99.5モル%の単分散立方体乳剤EMP-1を得た。

【0073】次に、(A液)と(B液)の添加時間及び(C液)と(D液)の添加時間を変更した以外はEMP-1と同様にして、平均粒径0.64 $\mu$ m、変動係数

チオ硫酸ナトリウム

塩化金酸

安定剤 STAB-1

安定剤 STAB-2

安定剤 STAB-3

増感色素 BS-1

増感色素 BS-2

(緑感性ハロゲン化銀乳剤の調製) (A液)と(B液)の添加時間及び(C液)と(D液)の添加時間を変更する以外はEMP-1と同様にして、平均粒径0.40 $\mu$ m、変動係数0.08、塩化銀含有率99.5%の単分散立方体乳剤EMP-2を得た。

【0076】次に、EMP-2と同様にして平均粒径0.50 $\mu$ m、変動係数0.08、塩化銀含有率99.

チオ硫酸ナトリウム

塩化金酸

安定剤 STAB-1

安定剤 STAB-2

安定剤 STAB-3

増感色素 GS-1

(赤感性ハロゲン化銀乳剤の調製) (A液)と(B液)

御しつつ180分かけて同時添加した。この時、pAgの制御は特開昭59-45437号記載の方法により行い、pHの制御は硫酸又は水酸化ナトリウム水溶液を用いた。

【0072】

3.42g

0.03g

200ml

10g

200ml

102.7g

$4 \times 10^{-8}$ モル/モルAg

$2 \times 10^{-5}$ モル/モルAg

1.0g

600ml

300g

600ml

0.07、塩化銀含有率99.5モル%の単分散立方体乳剤EMP-1Bを得た。

【0074】上記EMP-1に対し、下記化合物を用い60℃にて最適に化学増感を行った。又、EMP-1Bに対しても同様に最適に化学増感した後、増感されたEMP-1とEMP-1Bを銀量で1:1の割合で混合し、青感性ハロゲン化銀乳剤Em-Bを得た。

【0075】

0.8mg/モルAgX

0.5mg/モルAgX

$3 \times 10^{-4}$ モル/モルAgX

$3 \times 10^{-4}$ モル/モルAgX

$3 \times 10^{-4}$ モル/モルAgX

$4 \times 10^{-4}$ モル/モルAgX

$1 \times 10^{-4}$ モル/モルAgX

5%の単分散立方体乳剤EMP-2Bを得た。

【0077】上記EMP-2に対し、下記化合物を用い55℃にて最適に化学増感を行った。又、EMP-2Bに対しても同様に最適に化学増感した後、増感されたEMP-2とEMP-2Bを銀量で1:1の割合で混合し、緑感性ハロゲン化銀乳剤Em-Gを得た。

【0078】

1.5mg/モルAgX

1.0mg/モルAgX

$3 \times 10^{-4}$ モル/モルAgX

$3 \times 10^{-4}$ モル/モルAgX

$3 \times 10^{-4}$ モル/モルAgX

$4 \times 10^{-4}$ モル/モルAgX

の添加時間及び(C液)と(D液)の添加時間を変更す

る以外はEMP-1と同様にして、平均粒径 $0.40\mu\text{m}$ 、変動係数 $0.08$ 、塩化銀含有率 $99.5\%$ の単分散立方体乳剤EMP-3を得た。又、EMP-3と同様にして平均粒径 $0.38\mu\text{m}$ 、変動係数 $0.08$ 、塩化銀含有率 $99.5\%$ の単分散立方体乳剤EMP-3Bを得た。

チオ硫酸ナトリウム

塩化金酸

安定剤 STAB-1

安定剤 STAB-2

安定剤 STAB-3

増感色素 RS-1

増感色素 RS-2

STAB-1: 1-(3-アセトアミドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール

STAB-2: 1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール

STAB-3: 1-(4-エトキシフェニル)-5-メ

【0079】上記EMP-3に対し、下記化合物を用い $60^\circ\text{C}$ にて最適に化学増感を行った。又、EMP-3Bに対しても同様に最適に化学増感した後、増感されたEMP-3とEMP-3Bを銀量で $1:1$ の割合で混合し、赤感性ハロゲン化銀乳剤Em-Rを得た。

【0080】

1.  $8\text{mg}/\text{mol AgX}$

2.  $0\text{mg}/\text{mol AgX}$

$3 \times 10^{-4}\text{mol}/\text{mol AgX}$

$3 \times 10^{-4}\text{mol}/\text{mol AgX}$

$3 \times 10^{-4}\text{mol}/\text{mol AgX}$

$1 \times 10^{-4}\text{mol}/\text{mol AgX}$

$1 \times 10^{-4}\text{mol}/\text{mol AgX}$

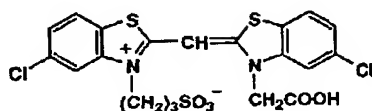
ルカプトテトラゾール

又、赤感光性乳剤には、SS-1をハロゲン化銀 $1\text{mol}$ 当たり $2.0 \times 10^{-3}\text{mol}$ 添加した。

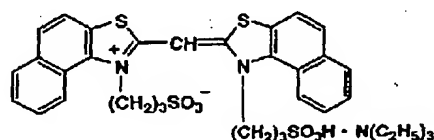
【0081】

【化10】

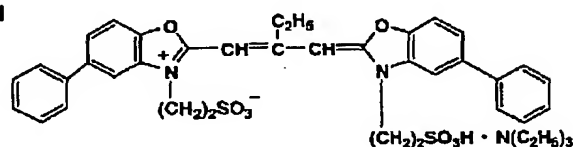
BS-1



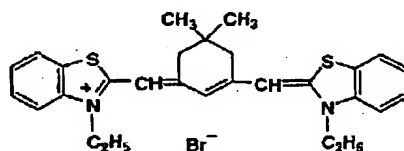
BS-2



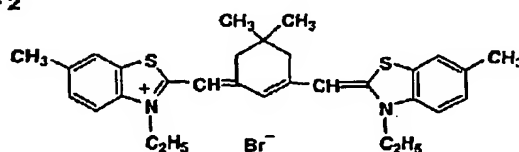
GS-1



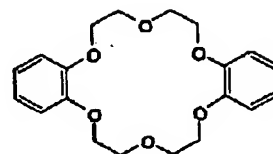
RS-1



RS-2



SS-1



【0082】

【化11】



【0083】このようにして作製した各試料について、  
感光層に画像を焼き付けた後、下記現像処理を行い、プリントを作製した。

(現像処理工程)

処理工程	処理温度	時 間	補充量
発色現像	38.0±0.3℃	45秒	80ml
漂白定着	35.0±0.5℃	45秒	120ml
安定化	30~34℃	60秒	150ml
乾 燥	60~80℃	30秒	

現像処理液の組成を以下に示す。

【0085】

発色現像液タンク液及び補充液	タンク液	補充液
純水	800ml	800ml
トリエチレンジアミン	2g	3g
ジエチレングリコール	10g	10g
臭化カリウム	0.01g	—
塩化カリウム	3.5g	—
亜硫酸カリウム	0.25g	0.5g
N-エチル-N-βメタンスルホンアミドエチル -3-メチル-4-アミノアニリン硫酸塩	6.0g	10.0g
N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	6.8g	6.0g
トリエタノールアミン	10.0g	10.0g
ジエチレントリアミン五酢酸五ナトリウム塩	2.0g	2.0g
蛍光増白剤(4,4'-ジアミノスチルベン ジスルホン酸誘導体)	2.0g	2.5g
炭酸カリウム	30g	30g
水を加えて全量を1リットルとし、タンク液はpH=10.10に、補充液は pH=10.60に調整する。		

【0086】

漂白定着液タンク液及び補充液	
ジエチレントリアミン五酢酸第二鉄アンモニウム2水塩	65g
ジエチレントリアミン五酢酸	3g
チオ硫酸アンモニウム(70%水溶液)	100ml
2-アミノ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール	2.0g
亜硫酸アンモニウム(40%水溶液)	27.5ml
水を加えて全量を1リットルとし、炭酸カリウム又は水酢酸でpH=5.0に 調整する。	

【0087】

安定化液タンク液及び補充液	
o-フェニルフェノール	1.0g
5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン	0.02g
2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン	0.02g
ジエチレングリコール	1.0g
蛍光増白剤(チノバルSFP)	2.0g
1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸	1.8g
塩化ビスマス(45%水溶液)	0.65g
硫酸マグネシウム・7水塩	0.2g
ポリビニルピロリドン	1.0g
アンモニア水(水酸化アンモニウム25%水溶液)	2.5g
ニトリロ三酢酸・2ナトリウム塩	1.5g
水を加えて全量を1リットルとし、硫酸又はアンモニア水でpH=7.5に調 整する。	

【0088】こうして得られた試料を試料No. 301～320とした。

【0089】得られた試料について、感光層に画像を焼き付けた後、上記現像処理を行い、プリントを作製した。

【0090】プリントと反対側の面のインクジェット印字適性について、実施例1と同様の評価を行ったところ、

本発明のインクジェット受像層を有する試料は、実施例1と同様に優れた性能を示した。

【0091】

【発明の効果】本発明によれば、インクの濃度が高く、文字等の画像の滲みが無く、インクの乾燥性が良好なインクジェット受像層を有するインクジェット記録材料を得ることが出来る。